

⑤1

Int. Cl.:

d, 5/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 22 g, 5/02

⑩
⑪

Offenlegungsschrift 1957 159

⑫

Aktenzeichen: P 19 57 159.6

⑬

Anmeldetag: 13. November 1969

⑭

Offenlegungstag: 27. Mai 1971

Ausstellungsriorität: —

⑯0

Unionspriorität

⑯1

Datum: —

⑯3

Land: —

⑯4

Aktenzeichen: —

⑯5

Bezeichnung: Mittel, um Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen synthetischen Harzlatices wasserbeständig zu machen

⑯6

Zusatz zu: —

⑯7

Ausscheidung aus: —

⑯8

Anmelder: Feit, Leo, Killarney, Johannesburg

Vertreter: Dittmann, O., Dr.; Schiff, K. L.; Füner, A. v., Dr.; Strehl, P., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

⑯9

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1957 159

DA-3348B e s c h r e i b u n g

zu der Patentanmeldung

Leo F e i t

49, Daventry Court, Killarney, Johannesburg, Südafrika,

betreffend

Mittel, um Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen synthetischen Harzlastices wasserbeständig zu machen.

Die Erfindung bezieht sich auf Mittel, um Anstriche mit Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen synthetischen Harzlastices, d.h. Dispersionen oder Emulsionen von thermoplastischen Polymeren oder Mischpolymeren, wasserabweisend und/oder wasserdicht zu machen. Das erfindungsgemäße Mittel kann in diese Zusammensetzungen eingearbeitet werden, so dass sie dadurch wasserbeständig und auch wasserabstossend bzw. wasserdicht gemacht werden, nachdem das Wasser, das sie enthalten, an der Luft oder durch Erhitzen, z.B. auf 100 bis 170° C, verdampft worden ist.

Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Mittel um Anstriche mit Zusammensetzungen auf der Basis von Harzlastices

1957159

von Vinylacetat-Homopolymerisaten oder -mischpolymerisaten, wobei letztere mindestens 60 Gew.-% Vinylacetat enthalten, während der Rest Acrylsäureester, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Mischungen hiervon sein können, wasserabstossend und/oder wasserdicht zu machen.

Grundsätzlich sind die mit dem erfindungsgemäßen Mittel zu behandelnden Massen Wasser-Emulsions- oder Wasser-Öl-Emulsionslacke, Wasser-Emulsions- oder Wasser-Öl-Emulsionsenstrichmassen und Farben, die für industriellen oder Hausgebrauch verwendet werden können, z.B. für Anstrichzwecke, als Schutzüberzüge oder als Klebstoffe.

Latices in Form eines in Wasser polymerisierten Harzes haben ein Emulsionssystem, das wasserlösliche Kolloide enthält, die ihre Wasserlöslichkeit praktisch ständig beibehalten. Dies ist der Grund, dass daraus hergestellte Anstrichmittel nach dem Trocknen erneut aufquellen und sich reemulgieren können, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen. Durch das Aufquellen geht die Bindefähigkeit des in den Latices enthaltenen Harzes zurück. Das Reemulgieren beeinflusst ungünstig die Abweschbarkeit und die Dauerhaftigkeit derartiger Anstriche. Die Verwendung solcher Massen ist deshalb auf solche Anwendungsbereiche beschränkt, bei denen ein hoher Grad von Wasserbeständigkeit unwesentlich ist oder bei denen die angestrichenen Oberflächen keinen Wettereinflüssen ausgesetzt sind.

109822/1979

geänd.
20.2.70 S

3

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Mittel zum Behandeln der oben angegebenen Massen anzuzeigen, mit denen sie wasserdicht und auch wasserabweisend gemacht werden können, nachdem das darin enthaltene Wasser verdampft worden ist. Auf diese Weise entstehen Massen mit einem hohen Grad an Wasserbeständigkeit, eine Eigenschaft, die wesentlich ist für viele Schutzanstriche oder Anstriche auf Flächen, die Witterungseinflüssen ausgesetzt sind.

Erfindungsgemäß enthält ein Mittel zum Behandeln synthetischer Herzlastices 0,5 bis 100 Gew.-Teile Calciumstearat, Magnesiumstearat, Aluminiumstearat, Beriumstearat oder Mischungen hiervon und 0,5 bis 100 Gew.-Teile Triäthanoleinsteinest oder Triäthanolaminoleest oder Mischungen hiervon, die bei 150 bis 230° C verflüssigt, durch kontinuierliches Mischen homogenisiert und auf Raumtemperatur heruntergekühlt worden sind, worauf sie zerkleinert oder so lange sie noch flüssig sind, in Behälter gegossen werden.

Mischungen der oben erwähnten Art enthalten gewöhnlich neben den in den Latices enthaltenen wasserlöslichen Kolloiden permanent wasserlösliche Verdicker und/oder andere Zusätze in nennenswerten Mengen.

In solchen Fällen sieht die Erfindung eine modifizierte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels vor, um durch weitere Zusätze die Wasserbeständigkeit und auch die wasser-

abstossenden Eigenschaften zu steigern. Geeignete Zusätze sind 0,5 bis 100 Gew.-Teile eines Benzoesäureesters, Phthalsäureesters, Phosphorsäureesters oder Mischungen hiervon und/oder 0,5 bis 100 Gew.-Teile eines Mineralöls. Der bevorzugte Ester ist Dipropylenglykoldibenzost oder eine Mischung von Dipropylenglykoldibenzost mit Triäthylenglykoldibenzost. Das bevorzugte Mineralöl ist Perefifinöl.

Das erfindungsgemäße Mittel hat den Vorteil, dass es in Wasser löslich oder dispergierbar ist, insbesondere in heissem Wasser, trotz der Gegenwart von Metallstearaten, die weder in Wasser löslich sind, noch von diesem benetzt werden und trotz der Gegenwart der oben erwähnten Ester und/oder des Mineralöls, Zusätze, die ebenfalls in Wasser unlöslich und nicht dispergierbar sind.

Um die Löslichkeit des erfindungsgemäßen Mittels zu erhöhen, kann man 0,5 bis 100 Gew.-Teile Wasser zu der Mischung hinzugeben, nachdem sie auf 100 bis 140° C gekühlt worden und bei dieser Temperatur noch flüssig ist.

In besonderen Fällen kann es auch erwünscht sein, das Herstellungsverfahren des erfindungsgemäßen Mittels dadurch abzuändern, dass man das zu verwendende Metallstearat gesondert verflüssigt und das Triäthanolaminstearat oder -oleat oder Mischungen hiervon in 0,5 bis 100 Gew.-Teile

heissem Wasser löst, worauf die Lösung zu dem verflüssigten Metallstearat gegeben und das resultierende Gemisch durch kontinuierliches Mischen und/oder Verreiben auf einer Dreiwalzen-Färbmühle homogenisiert wird. Die oben erwähnten Zusätze werden im Falle ihrer Anwendung dem Metallstearat vor oder nach der Verflüssigung zugegeben.

Es ist vorteilhaft, das erfindungsgemäße Mittel in Wasser, vorzugsweise in heissem Wasser, zu lösen oder zu dispergieren, bevor es in die oben erwähnten Zusammensetzungen auf der Basis von synthetischen Harzlatices eingesarbeitet wird. Das hierfür zu verwendende Wasser wird von dem Wasser des Ansetzes abgezogen, aus dem die Masse herzustellen ist. Es ist vorteilhaft, die Lösung oder Dispersion auf einer Dreiwalzen-Färbmühle zu verreiben, falls sie grobe Teilchen enthält.

Das Einarbeiten von 10 bis 20 Gew.-Teilen des erfindungsgemäßen Mittels in Zusammensetzungen der obenerwähnten Art auf der Basis von thermoplastischen Harzlatices ist wirksam, um daraus hergestellte Anstriche bzw. Überzüge wasserdicht zu machen, wenn irgendeines nach den folgenden Beispielen erzeugte Mittel verwendet wird. Wenn man ein Mittel nach den Beispielen 2, 3, 4, 10, 17 und 18 verwendet, wird der Anstrich ~~natürlich~~ ~~natürlich~~ nach Wasserabstos- send gemacht.

Triäthanolaminstearat ist das Reaktionsprodukt von 220 Gew.-Teilen Stearin-/Palmitinsäure, die in technischer Qualität andere Säuren in einer Menge von insgesamt 1 bis 20 Gew.-%, z.B. Oleinsäure, Linoleinsäure und/oder Myristinsäure enthält, mit 110 bis 120 Gew.-Teilen Triäthanolamin, das in einer technischen Qualität gewöhnlich insgesamt 5 bis 20 Gew.-% andere Amine, wie Äthanolamin und/oder Diäthanolamin enthält. Die Reaktion findet statt, wenn das vorher auf 50 bis 80° C erhitzte Triäthanolamin zu der vorher auf 80 bis 90° C zum Verflüssigen erhitzten Fettsäure unter kräftigem Rühren gegeben wird. Das Mischen wird fortgesetzt, bis die Reaktion vollständig ist, was sich bestimmen lässt, wenn man einen Tropfen auf eine kalte Oberfläche gibt, und er rasch zu einer festen Masse erhärtet.

Triäthanolaminoleat ist das Reaktionsprodukt von 220 Gew.-Teilen Oleinsäure, die in einer technischen Qualität gewöhnlich insgesamt 1 bis 20 Gew.-% andere Säuren, wie Stearin-, Palmitin-, Linolein-, Linolen- und Myristinsäure enthält, mit 110 bis 120 Gew.-Teilen Triäthanolamin, das in einer technischen Qualität gewöhnlich 5 bis 20 Gew.-% andere Amine, wie Äthanolamin und/oder Diäthanolamin enthält. Beide Komponenten werden unter kräftigem Rühren miteinander in kaltem Zustand vermischt, bis die Reaktion vollständig ist,

7
was sich dadurch anzeigt, daß die Masse gelatinös und dick wird. Die während der Mischung entwickelte exotherme Reaktionswärme genügt für den Ablauf der Reaktion.

Calciumstearat, Magnesiumstearat, Aluminiumstearat und Bariumstearat sind im Handel verfügbar in Standardqualitäten, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ausreichen. Die vorliegende Erfindung ist somit nicht nur mit den reinen Substanzen, deren physikalische und chemische Eigenschaften bekannt sind, durchführbar, sondern auch mit den technischen Produkten, die gewöhnlich noch Verunreinigungen in mehr oder weniger größeren Mengen enthalten.

Die Verwendung von Calciumstearat ergibt für das erfindungsgemäße Mittel die besten Ergebnisse.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Alle Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

40 Teile Calciumstearat, 40 Teile Triäthanolaminstearat wurden in einem Mischgefäß aus rostfreiem Stahl bei 170° C verflüssigt und durch fortgesetztes Mischen homogenisiert. Die flüssige Masse wurde dann in flachen Pfannen bis zur Verfestigung gekühlt und dann in kleinen Brocken zerteilt oder granuliert. Das Mittel war dann für die weitere Verwendung bereit.

Beispiel 2

40 Teile Calciumstearat,
40 Teile Triäthanolaminstearat,
40 Teile Dipropylenglykoldibenzoat.

Das Calciumstearat und das Triäthanolaminstearat wurden bei 160°C verflüssigt und unter Rühren homogenisiert und dann auf 130°C heruntergekühlt. Zu dieser flüssigen Masse wurde unter Rühren das Dipropylenglykoldibenzoat gegeben. Das resultierende Gemisch verfestigte sich beim Kühlen und wurde, wie in Beispiel 1, zerkleinert.

Beispiel 3

Die Komponenten dieses Beispiels sind die gleichen wie bei Beispiel 2 mit der Abweichung, daß 50 Gew.-Teile Mineralöl ebenfalls zugefügt wurden. Das resultierende Gemisch wurde beim Abkühlen eine halbfeste Masse. Sie wurde weiter gekühlt und, solange sie noch fließfähig war, in Behälter gegossen.

Beispiel 4

Die Komponenten dieses Beispiels sind die gleichen wie bei Beispiel 2 mit der Abweichung, daß zusätzlich zwei Teile Triäthylenglykoldibenzoat zugegeben wurden. Die Herstellung der Mischung, das Kühlen bis zum Verfestigen des resultierenden Produkts aus der Mischung und die anschließende Zerkleinerung erfolgte wie bei Beispiel 2.

Beispiel 5

Die Bestandteile dieses Ansatzes sind die gleichen wie bei Beispiel 1 mit der Abweichung, daß anstelle von Calciumstearat Magnesiumstearat verwendet wurde. Das Herstellen, Kühlen bis zum Verfestigen des resultierenden Produkts und die Zerkleinerung erfolgte wie bei Beispiel 1.

Beispiel 6

Die Komponenten dieses Beispiels sind die gleichen wie bei Beispiel 1 mit der Abweichung, daß anstelle von Calciumstearat Aluminiumstearat verwendet wurde. Die Herstellung, das Abkühlen bis zum Verfestigen des resultierenden Produkts und das Zerkleinern erfolgte wie bei Beispiel 1.

Beispiel 7

Die Komponenten in diesem Beispiel sind die gleichen wie bei Beispiel 1 mit der Abweichung, daß anstelle von Calciumstearat Bariumstearat verwendet wurde. Die Herstellung, das Kühlen bis zum Verfestigen des resultierenden Produkts und die Zerkleinerung erfolgte wie bei Beispiel 1.

Beispiel 8

Die Komponenten in diesem Beispiel sind die gleichen wie bei Beispiel 3 mit der Abweichung, daß anstelle von Tri-

Äthanolaminstearat, Triäthanolaminoleat verwendet wurde.

Die Herstellung erfolgte wie bei Beispiel 3. Das gekühlte Produkt war eine halbfeste Masse und wurde, wie bei Beispiel 3, in Behälter gegossen.

Beispiel 9

Die Komponenten dieses Beispiels sind die gleichen wie bei Beispiel 2 mit der Abweichung, daß anstelle von Dipropylene-glykoldibenzooat Dibutylphthalat verwendet wurde. Die Art der Herstellung, das Kühlen bis zum Verfestigen und das Zerkleinern des resultierenden Produkts erfolgte wie bei Beispiel 2.

Beispiel 10

60 Teile Triäthanolaminstearat und 40 Teile Calciumstearat wurden verflüssigt und weiter wie bei Beispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 11

Die Komponenten dieses Beispiels sind die gleichen wie bei Beispiel 10 mit der Abweichung, daß 50 Teile Mineralöl nach der Homogenisierung des Mittels zugemischt wurden. Das Mittel, welches in kaltem Zustand eine halbfeste Masse ist, wurde in noch gießbarem Zustand in Behälter gefüllt.

Beispiel 12

11

Die Komponenten in diesem Beispiel sind die gleichen wie bei Beispiel 2 mit der Abweichung, daß nach dem Zumischen des Dipropylenglykoldibenzoats 30 Teile Wasser bei 110° in Anteilen unter Röhren zugegeben wurden. Die resultierende Masse wurde auf 90° heruntergekühlt und in Behälter eingegossen. Das Produkt ist in kaltem Zustand halbfest.

Beispiel 13

Die Komponenten in diesem Beispiel sind die gleichen wie bei Beispiel 2 mit der Abweichung, daß anstelle von Dipropylenglykoldibenzoat Tricresylphosphat verwendet wurde. Die Herstellung, das Kühlen bis zum Verfestigen und die Zerkleinerung des festen Materials erfolgte wie bei Beispiel 2.

Beispiel 14

Die Komponenten in diesem Beispiel sind die gleichen wie in Beispiel 2 mit der Abweichung, daß anstelle des Dipropylenglykoldibenzoats Dibutylphthalat und Tricresylphosphat in einem Verhältnis von 50 : 50 verwendet wurde. Die Herstellung, das Herabkühlen bis zum Verfestigen und das Zerkleinern des Materials erfolgten wie bei Beispiel 2.

Beispiel 15

Die Komponenten in diesem Beispiel sind die gleichen wie bei

ORIGINAL INSPECTED

109822/1979

Beispiel 1 mit der Abweichung, daß anstelle von Triäthanolaminstearat eine Mischung von Triäthanolaminstearat und Triäthanolaminoleat in einem Verhältnis von 50 : 50 verwendet wurde. Die Art der Herstellung ist die gleiche wie bei Beispiel 1. Jedoch ist das Material in kaltem Zustand eine halbfeste Masse und wurde deshalb in noch flüssigem Zustand in geeignete Transportbehälter gegossen.

Beispiel 16

Die Komponenten dieses Beispiels sind die gleichen wie bei Beispiel 2 mit der Abweichung, daß das Calciumstearat zunächst für sich allein verflüssigt wurde. Ebenso wurde das Triäthanolaminstearat gesondert in siedendem Wasser gelöst und in heißem Zustand unter Rühren in das Dipropylenglykoldibenoat eingetragen oder das Dipropylenglykoldibenoat wird mit dem heißen Triäthanolaminstearat vermischt. Diese Mischung wurde dann mit dem flüssigen Calciumstearat vereinigt und durch fortgesetztes Mischen homogenisiert. Man ließ die Masse auf Raumtemperatur abkühlen und zerkleinerte sie dann auf einer Dreiwalzen-Farbmühle, um das Material frei von körnigen Teilchen und homogen zu machen. Das Produkt ist, wenn der Wassergehalt mehr als 30 Gew.-Teile beträgt, ziemlich flüssig. Es wurde in transportable Behälter gegossen.

- 12 -

ORIGINAL INSPECTED

109822/1979

Beispiel 17Bestandteile:

40 Teile Calciumstearat
60 Teile Triäthanolaminstearat
40 Teile Dipropylenglykoldibenzoat
2 Teile Triäthylenglykoldibenzoat
5 Teile Paraffinöl.

Die Komponenten wurden zum Verflüssigen des Calciumstearats und des Triäthanolaminstearats unter Rühren auf 160° C erhitzt. Das resultierende Gemisch ist nach dem Abkühlen eine weiche, feste Masse. Solange es noch flüssig war, wurde es in Behälter gegossen.

Beispiel 18Bestandteile:

50 Teile Calciumstearat
60 Teile Triäthanolaminstearat
30 Teile Dipropylenglykoldibenzoat.

Das Calciumstearat wird in dem Dipropylenglykoldibenzoat bei 170° C verflüssigt. Gesondert wird das Triäthanolaminstearat in siedendem Wasser gelöst und dann in heißem Zustand unter Rühren mit dem flüssigen Gemisch von Calciumstearat und Dipropylenglykol vermischt. Die Masse wurde durch fortgesetztes Vermischen homogenisiert. Man liess sie

4

dann auf Raumtemperatur abkühlen. Sie wurde dann auf einer Dreiwalzen-Farbmühle verarbeitet und in geeignete Behälter gegossen oder sie wurde in unverarbeitetem Zustand in geeignete transportable Behälter eingeschüttet.

Beispiel 19

100 Teile Herzlastics von Vinylacetat-Homopolymerisaten oder -mischpolymerisaten mit mindestens 60 Gewichtsprozent Vinylacetat, Rest bestehend aus Acrylsäureester, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Mischungen hiervon.

3 Teile Salmiakgeist 25 % NH₃

20 Teile des erfindungsgemässen Mittels nach einem der Beispiele 1 bis 18, gelöst in

50	"	Wasser
100	"	Titandioxyd (Rutil)
110	"	Calciumcarbonat (Kreide)
90	"	Kosolin
15	"	Talcum
135	"	Wasser
5	"	Mineralöl (im wesentlichen ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen), insbesondere Paraffinöl vom spezifischen Gewicht 0,85 bis 0,95 (eine reffinierte Fraktion von Minerslöl) oder Kerosinöl (die fünfte Fraktion von Erdöl) oder andere Erdöldestillate vom Siedepunkt 185 bis 285° C.

45

6 Teile Weichmacher, insbesondere Dipropylenglykoldibenzost, Triäthylenglykoldibenzost, Diäthylen-glykoldibenzost, Dibutylphthalat, Bis-(diäthylenglykolmonoäthyletherphthalat), Dibutoxy-äthylphthalat, Butylbenzylphthalat, Tributoxy-äthylphosphat, Tricresylphosphat, Octyldiphenylphosphat oder Mischungen hiervon.

0,3 " Konservierungsmittel
 300 " Hydroxyäthylcellulose, 2 %-ige Lösung in Wasser
 (Verdickungsmittel)
 1 " Tributylphosphat.

Beispiel 20

100 Teile Herzlatices wie bei Beispiel 19
 3 " Salmiakgeist 25 % NH₃
 10 " des erfindungsgemässen Mittels nach einem der
 Beispiele 1 - 18, gelöst in
 50 " Wasser
 5 " Weichmacher wie bei Beispiel 19
 5 " Mineralöl wie bei Beispiel 19
 50 " Hydroxyäthylcellulose, 2 %-ige Lösung in Wasser
 1 " Tributylphosphat.

Das erfindungsgemässen Mittel kann in die Herzlatices vor Einverleibung derselben in andere übliche Bestandteile der Zusammensetzung oder vor Einverleibung solcher Bestandteile in die Herzlatices eingearbeitet werden.

A

Das Mittel kann auch direkt in irgendeinen Bestandteil der Zusammensetzung vor Zugabe der Herzlastices eingeerbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Mittel kann auch zum Teil in die Herzlastices und zum Teil in irgendeinen Bestandteil der Zusammensetzung eingeerbeitet werden.

Patentansprüche

Patentensprüche

1. Mittel, um Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen, synthetischen Herzlatices wasserbeständig zu machen, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,5 bis 100 Gew.-Teile Calciumstearat, Magnesiumstearat, Bariumstearat, Aluminiumstearat oder eine Mischung hiervon sowie 0,5 bis 100 Gew.-% Triäthenolaminstearat, Triäthenolaminolesat oder Mischungen hiervon enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,5 bis 100 Gew.-% Benzoesäureester, Phthalsäureester, Phosphorsäureester oder Mischungen hiervon enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,5 bis 100 Gew.-% Mineralöl, insbesondere ein Mineralöl im Siedebereich von 185 bis 285° C enthält.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,5 bis 100 Gew.-% Wasser enthält.

DB
Translation

51

Int. Cl.: C 09 d, 5/02

Federal Republic of Germany

German Patent Office

52

German Cl.: 22g, 5/02

10 OLS 1957 159

11

21

Reference: P 19 57 159.6

22

Application date: November 13, 1969

43

Laid open to public inspection on: May 27, 1971

Exhibition priority: -

30 Union priority

32 Date: -

33 Country: -

31 Reference: -

54 Title: Means for Making Compositions Based on Thermoplastic Synthetic Resin Latexes Water Resistant

61 Addition to: -

62 Division from: -

71 Applicant: Feit, Leo, Killarney, Johannesburg

Representative: Dittmann, O., Dr.; Schiff, K. L.; Füner, A. v., Dr.;
Strehl, P., Dipl.-Ing.; Patent Attorneys, 8000 Munich

72 Named as inventor: Inventor is the applicant

Notice in accordance with Art. 7 § 1, Set. 2 Nr. 1 of the Law of 4.9.1967 (BGBl. I S. 960):
Motion for examination if made based on § 28b of patent law



Description

concerning the patent application

of Leo Feit

49, Daventry Court, Killarney, Johannesburg, South Africa,

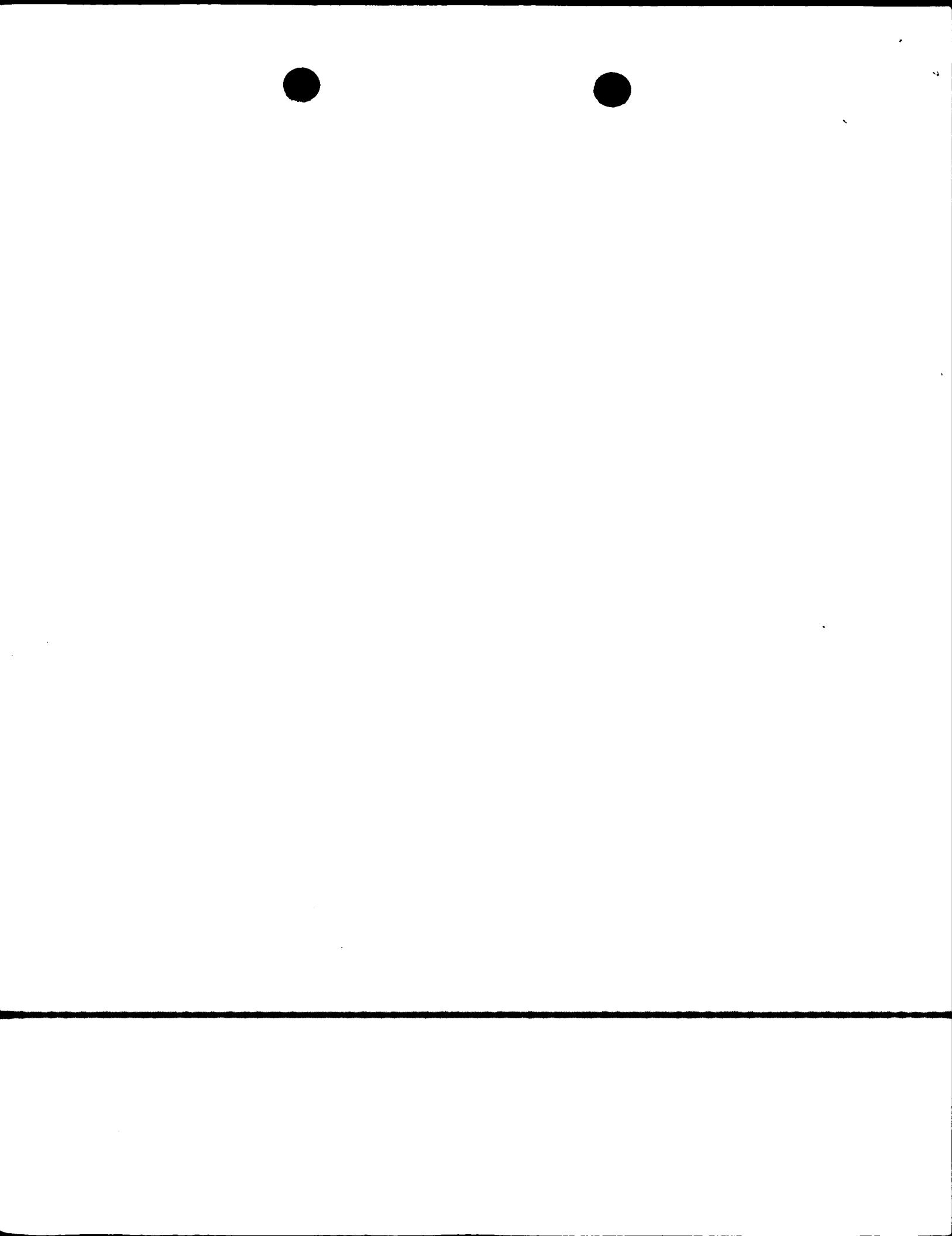
concerning

Means for Making Compositions Based on Thermo-
plastic Synthetic Resin Latexes Water Resistant

The invention refers to means for making paints with compositions based on thermoplastic, synthetic resin latexes, that is to say, dispersions or emulsions of thermoplastic polymers or copolymers water resistant and/or waterproof. The means based on the invention may be incorporated into these compositions so that they are thereby made water resistant and also water repellent or water-proof after having evaporated the water which they contain in the air or by heating, for example to 100 to 170°C

The invention especially refers to means for making paints with compositions based on resin latexes of vinyl acetate homopolymers or vinyl acetate copolymers water repellent and/or watertight and the latter contain at least 60 wt.-% vinyl acetate, whereas the remainder may be acrylic acid esters, vinyl chloride, vinylidene chloride or mixtures thereof.

In principal the masses to be treated with the means of the invention are water-emulsion paints or water-oil-emulsion paints, water-emulsion paint materials or water-oil-emulsion paint



materials and dyes which may be used industrially or domestically, for example for painting purposes, as protective coatings or as adhesives.

Latexes in the form of a resin polymerized in water have an emulsion system which contains water-soluble colloids which virtually keep their water solubility permanently. This is the reason why paint materials prepared therefrom swell up again after drying and are capable of reemulsifying if they come into contact with water. The binding ability of the resin contained in the latexes diminishes due to swelling. Reemulsifying has an unfavorable effect on the capacity to be washed off and on the durability of such paints. The use of such materials is therefore limited to such fields of application in which a high degree of water resistance is not essential or in which the painted surfaces are not subjected to the effects of weathering.

Therefore, the problem of the present invention is to indicate means of treating the above-indicated materials with which they can be made watertight or even water repellent after having evaporated the water contained therein. In this way, materials come into being with a high degree of water resistance, a property which is essential for many protective paints or paints on surfaces exposed to the effects of weathering.

Based on the invention, a means contains for treating synthetic resin latexes 0.5 to 100 parts by weight of calcium stearate, magnesium stearate, aluminum stearate, barium stearate or mixtures thereof and 0.5 to 100 parts by weight of triethanolamine stearate or triethanolamine oleate or mixtures thereof which liquefy at 150 to 230°C, homogenized by continuous mixing and cooled to room temperature after which they are comminuted or poured into containers as long as they are still liquid.



Mixtures of the above-mentioned type usually contain permanent water-soluble thickeners and/or other additives in noteworthy amounts in addition to the water-soluble colloids contained in the latexes.

In such cases the invention provides a modified embodiment of the means of the invention for increasing the water resistance and also the water-repelling properties by means of additional additives. Suitable additives are 0.5 to 100 parts by weight of an ester of benzoic acid, an ester of phthalic acid, an ester of phosphoric acid or mixtures thereof and/or 0.5 to 100 parts by weight of a mineral oil. The preferred ester is dipropylene glycol dibenzoate or a mixture of dipropylene glycol dibenzoate with triethylene glycol dibenzoate. The preferred mineral oil is paraffin oil.

The means of the invention has the advantage that it is soluble or dispersable in water, especially in hot water in spite of the presence of metal stearates which are neither soluble in water nor are they capable of being wetted by this latter and in spite of the presence of the above-mentioned esters and/or mineral oil additives are likewise insoluble and incapable of dispersing in water.

In order to increase the solubility of the means of the invention 0.5 to 100 parts by weight of water may be added to the mixture after it is cooled to 100 to 140°C and it is still liquid at this temperature.

In special cases it may also be desirable to modify the method of preparing the means of the invention by separately liquefying the metal stearate to be used and dissolving the triethanolamine stearate or triethanolamine oleate or mixtures thereof in 0.5 to 100 parts by weight of hot water after which the solution is added to the liquid metal stearate and the resulting mixture is homogenized by



continuous mixing and/stirring on a triple roller color mill. The above-mentioned additives in case they are used are added to the metal stearate before or after liquefaction.

It is advantageous to dissolve or disperse the means of the invention in water, preferably in hot water before incorporating the above-mentioned compositions based on synthetic resin latexes. The water used for this purpose is removed from the water of the batch from which the material is to be prepared. It is advantageous to stir the solution or dispersion on a triple roller color mill in case it contains coarse particles.

The incorporating of 10 to 20 parts by weight of the means of the invention into compositions of the above-mentioned type based on thermoplastic resin latexes is effective in making paints or coatings prepared therefrom watertight if any one of the means produced according to the following examples is used. If a means based on Examples 2, 3, 4, 10, 17 and 18 is used then the paint is additionally made water repellent.

Triethanolamine stearate is the reaction product of 220 parts by weight of stearic acid/palmitic acid which in a technical grade contains other acids in an amount of a total of 1 to 20 wt.-%, for example oleic acid, linolenic acid [Linoleinsäure] and/or myristic acid with 110 to 120 parts by weight of triethanolamine which in a technical grade usually contains a total of 5 to 20 wt.-% of other amines such as ethanolamine and/or diethanolamine. The reaction takes place whenever the triethanolamine heated beforehand to 50 to 80°C is added to the fatty acid heated beforehand to 80 to 90°C for liquefaction with vigorous stirring. Mixing is continued until the reaction is complete which can be determined if a drop is placed onto a cold surface and it quickly hardens into a solid mass.



Triethanolamine oleate is the reaction product of 220 parts by weight of oleic acid which in a technical grade usually contains a total of 1 to 20 wt.-% of other acids such as stearic acid, palmitic acid, linolenic acid, linoleic acid and myristic acid with 110 to 120 parts by weight of triethanolamine which in a technical grade usually contains 5 to 20 wt.-% of other amines such as ethanolamine and/or diethanolamine. Both components are mixed together in the cold state with vigorous stirring until the reaction is complete which is indicated by the mass becoming gelatinous and thick. The exothermal heat of reaction which develops during the mixing suffices for the reaction to run its course.

Calcium stearate, magnesium stearate, aluminum stearate and barium stearate are commercially available in standards grades which are sufficient for purposes of the present invention. Consequently, the present invention is not only feasible with pure substances whose physical and chemical properties are well known, but also with technical products which usually still contain contaminants in more or less large amounts.

Using calcium stearate gives the best results for the means of the invention.

The invention will be described in greater detail by means of the following examples. All parts are parts by weight.

Example 1

40 parts of calcium stearate, 40 parts of triethanolamine stearate were liquefied in a stainless steel mixing vessel at 170°C and homogenized by continuous mixing. The liquid mass was then cooled in flat pans until solidified and then comminuted or granulated into small fragments. The means was then prepared for further application.



Example 2

- 40 parts of calcium stearate,
- 40 parts of triethanolamine stearate,
- 40 parts of dipropylene glycol dibenzoate.

The calcium stearate and the triethanolamine stearate were liquefied at 160°C and homogenized with stirring and then cooled to 130°C. With stirring dipropylene glycol dibenzoate was added to this liquid mass. The resulting mixture solidified when cooled and was comminuted as in Example 1.

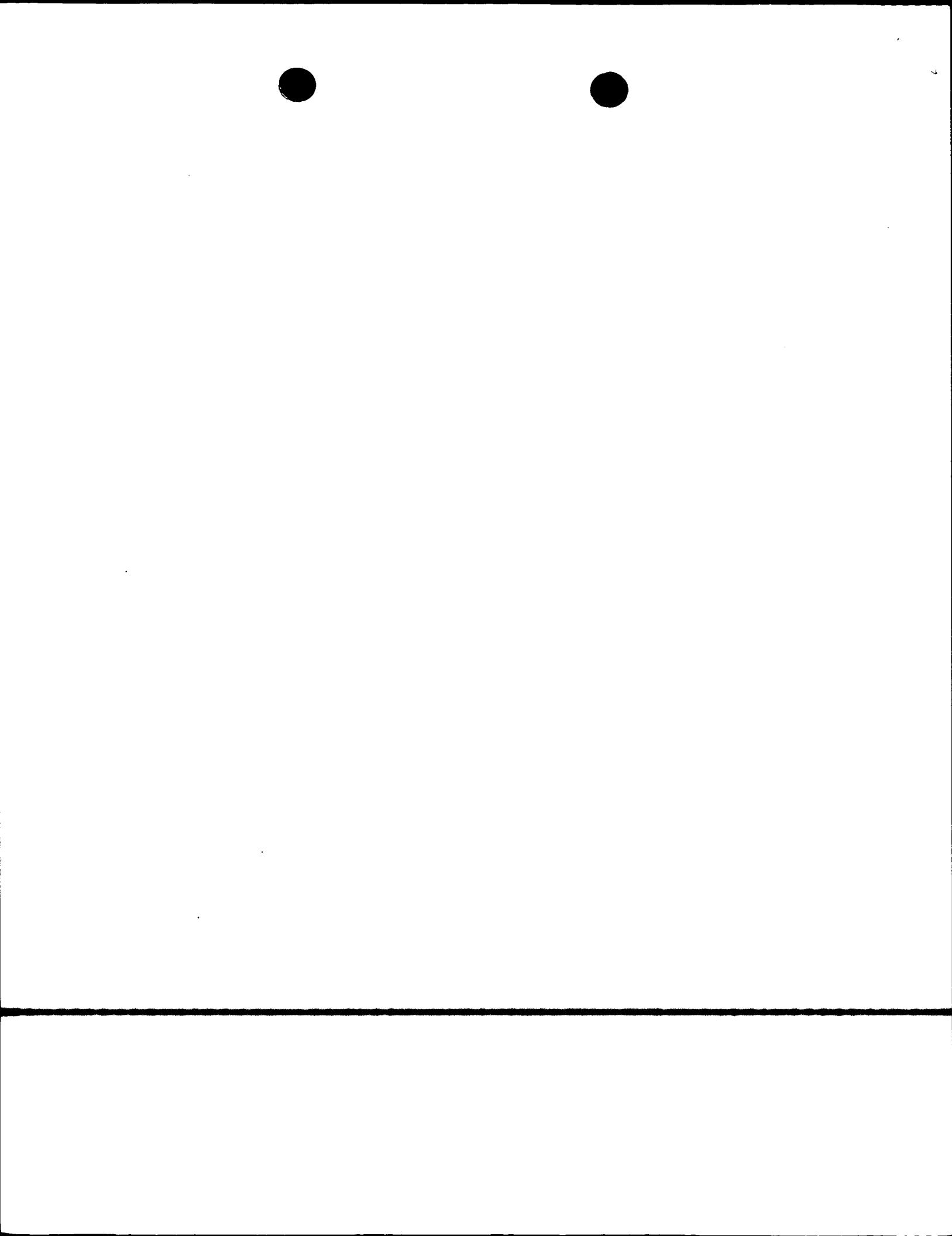
Example 3

The components of this example are the same as in Example 2, except that 50 wt.-% of mineral oil was also added. The resulting mixture became a semisolid mass when cooled. It was cooled further and as long as it was still capable of flowing it was poured into containers.

Example 4

The components of this example are the same as in Example 2, except that two parts of triethylene glycol benzoate was also added. The preparing of the mixture, the cooling until the resulting product solidified from the mixture and the subsequent comminution took place as in Example 2.

Example 5



The components of this batch are the same as in Example 1, except that instead of calcium stearate magnesium stearate was used. The preparing, cooling until the resulting product solidified and comminution took place just as in Example 1.

Example 6

The components of this example are the same as in Example 1, except that instead of calcium stearate aluminum stearate was used. The preparing, cooling until the resulting product solidified and comminution took place just as in Example 1.

Example 7

The components in this example are the same as in Example 1, except that instead of calcium stearate barium stearate was used. The preparing, cooling until the resulting product solidified and comminution took place just as in Example 1.

Example 8

The components in this example are the same as in Example 3, except that instead of triethanolamine stearate, triethanolamine oleate was used. The preparation took place just as in Example 3. The cooled product became a semisolid mass and just as in Example 3 it was poured into containers.

Example 9



The components of this example are the same as in Example 2, except that instead of dipropylene glycol dibenzoate dibutyl phthalate was used. The preparing, cooling until the resulting product solidified and comminution took place just as in Example 2.

Example 10

60 parts of triethanolamine stearate and 40 parts of calcium stearate were liquefied and processed further just as in Example 1.

Example 11

The components of this example are the same as in Example 10, except that 50 parts of mineral oil was added after homogenizing the means. The means which in the cold state is a semisolid mass was poured into containers in a still pourable state.

Example 12

The components in this example are the same as in Example 2, except that after mixing the dipropylene glycol dibenzoate 30 parts of water was added at 110°C in portions with stirring. The resulting mass was cooled to 90°C and poured into containers. The product is semisolid in the cold state.

Example 13

The components in this example are the same as in Example 2, except that instead of dipropylene glycol dibenzoate tricresyl phosphate was used. The preparing, cooling until solidification and comminution of the solid material took place just as in Example 2.

Example 14



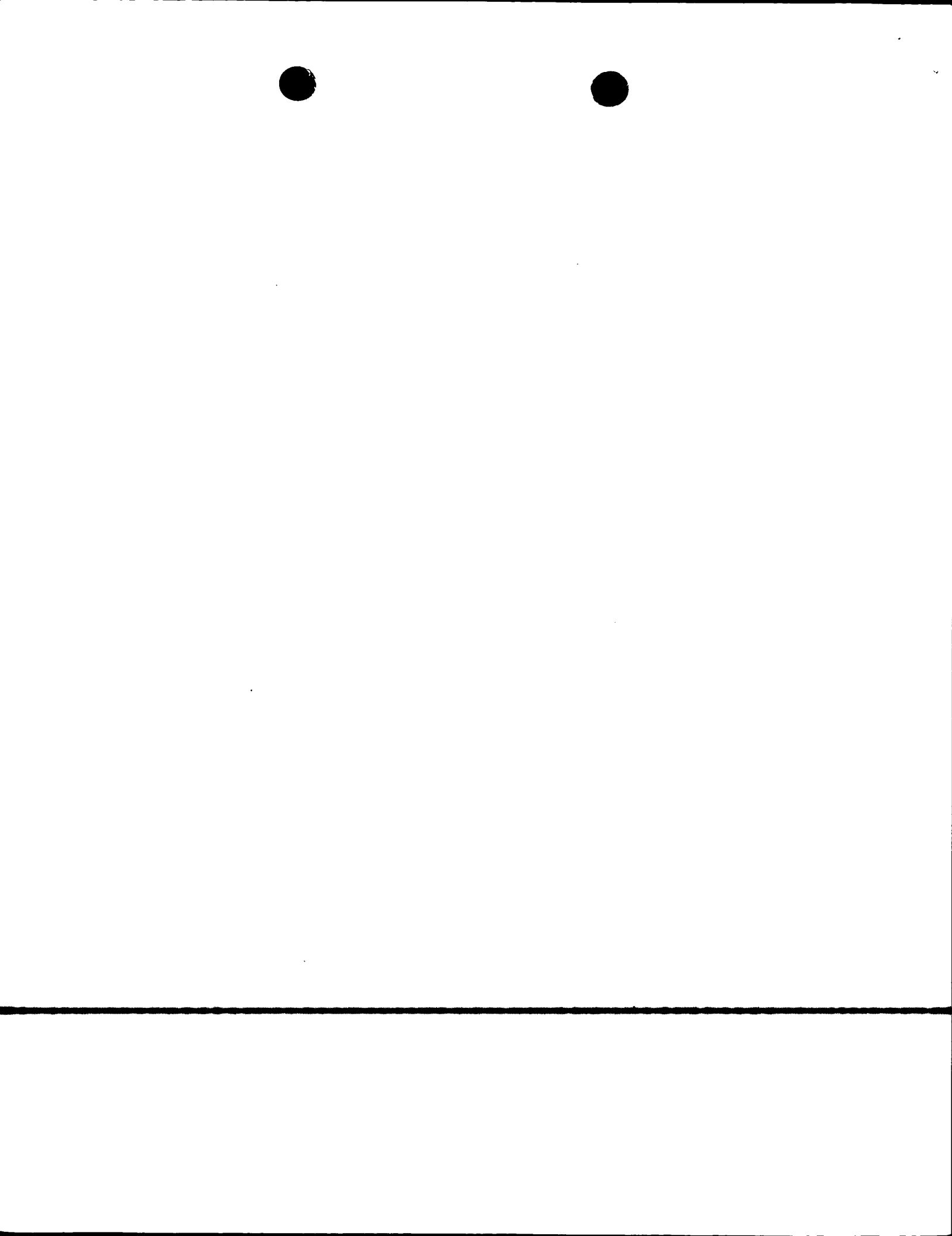
The components in this example are the same as in Example 2, except that instead of dipropylene glycol dibenzoate dibutyl phthalate and tricresyl phosphate were used in a 50 : 50 ratio. The preparing, cooling until solidification and comminution of the solid material took place as in Example 2.

Example 15

The components in this example are the same as in Example 1, except that instead of triethanolamine stearate a mixture of triethanolamine stearate and triethanolamine oleate was mixed in a 50 : 50 ratio. The type of preparation is the same as in Example 1. However, the material in the cold state is still a semisolid mass and it was therefore poured into suitable transport containers in the still liquid state.

Example 16

The components of this example are the same as in Example 2, except that calcium stearate was initially liquefied alone. In the same manner, the triethanolamine stearate was dissolved separately in boiling water and introduced in the hot state with stirring into the dipropylene glycol dibenzoate or the dipropylene glycol dibenzoate is mixed with hot triethanolamine stearate. This mixture was then combined with the liquid calcium stearate and homogenized by continuous mixing. The mass was allowed to cool to room temperature and it was then comminuted on a triple roller color mill in order to make the material free of granulated particles and homogeneous. If the water



content is more than 30 parts by weight, the product is rather free flowing. It is poured into transportable containers.

Example 17

Components:

- 40 parts of calcium stearate
- 60 parts of triethanolamine stearate
- 40 parts of dipropylene glycol dibenzoate
- 2 parts of triethylene glycol dibenzoate
- 5 parts of paraffin oil.

The components were heated to 160°C until the calcium stearate and triethanolamine stearate liquefied with stirring. The resulting mixture after cooling is a soft, solid mass. As long as it was free flowing it was poured into containers.

Example 18

Components:

- 50 parts of calcium stearate
- 60 parts of triethanolamine stearate
- 30 parts of dipropylene glycol dibenzoate.

The calcium stearate is liquefied at 170°C in dipropylene glycol dibenzoate. The triethanolamine stearate is dissolved separately in boiling water and then in the hot state with stirring it is mixed with the liquid mixture of calcium stearate and dipropylene glycol. The mass was homogenized by continuous mixing. It was then allowed to cool to room temperature. It was then



rolled on a triple roller color mill and poured into suitable containers or in the unrolled state it was poured into suitable transportable containers.

Example 19

100 parts of the resin latexes of vinyl acetate homopolymers or vinyl acetate copolymers with at least 60 wt.-% vinyl acetate, with the remainder consisting of acrylic acid ester, vinyl chloride, vinylidene chloride or mixtures thereof

3 parts of aqueous ammonia 25% NH₃

20 parts of the means of the invention based on one of Examples 1 through 18, dissolved in

50 parts of water

100 parts of titanium oxide (rutile)

110 parts of calcium carbonate (chalk)

90 parts of kaolin

15 parts of talcum

135 parts of water

5 parts of mineral oil (essentially a mixture of hydrocarbons), especially paraffin oil with a specific weight of 0.85 to 0.95 (a refined fraction of mineral oil) or kerosene oil (the fifth petroleum fraction) or other petroleum distillates with a boiling point of 185 to 285°C.

6 parts of plasticizers, especially dipropylene glycol dibenzoate, triethylene glycol dibenzoate, diethylene glycol dibenzoate, dibutyl phthalate, bis-(diethylene glycol monoethyl ether phthalate), dibutoxyethyl phthalate, butyl benzyl phthalate, tributoxyethyl phosphate, tricresyl phosphate, octyldiphenyl phosphate or mixtures thereof



0.3 parts of preservative
300 parts of hydroxyethylcellulose, 2% solution in water (thickener)
1 part of tributyl phosphate.

Example 20

100 parts of resin latexes just as in Example 19
3 parts of aqueous ammonia 25% NH₃
10 parts of the means of the invention based on one of Examples 1-18, dissolved in
50 parts of water
5 parts of plasticizer just as in Example 19
5 parts of mineral oil just as in Example 19
50 parts of hydroxyethylcellulose, 2% solution in water
1 part of tributyl phosphate.

The means of the invention may be incorporated into the resin latexes before incorporating the same into other ordinary components of the composition or before incorporating such components into the resin latexes.

The means may also be incorporated directly into any component of the composition prior to adding the resin latexes.

The means of the invention may also be incorporated in part into the resin latexes and in part into any component of the composition.



Claims

1. Means for making compositions based thermoplastic, synthetic resin latexes water resistant, characterized by its containing 0.5 to 100 parts by weight of calcium stearate, magnesium stearate, barium stearate, aluminum stearate or a mixture thereof as well as 0.5 to 100 parts by weight of triethanolamine stearate, triethanolamine oleate or mixtures thereof.
2. Means based on Claim 1, characterized by its additionally containing 0.5 to 100 wt.-% the ester of benzoic acid, the ester of phthalic acid, the ester of phosphoric acid or mixtures thereof.
3. Means based on Claim 1 or 2, characterized by its additionally containing 0.5 to 100 wt.-% mineral oil, especially a mineral oil in the boiling range from 185 to 285°C.
4. Means based on Claims 1 through 3, characterized by its containing 0.5 to 100 wt.-% of water.

